

(19)世界知的所有権機関
国際事務局(43)国際公開日
2004年12月29日 (29.12.2004)

PCT

(10)国際公開番号
WO 2004/114414 A1

(51) 国際特許分類⁷: H01L 29/786, 21/336, 51/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/008602

(22) 国際出願日: 2004年6月18日 (18.06.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2003-178461 2003年6月23日 (23.06.2003) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): TDK
株式会社 (TDK CORPORATION) [JP/JP]; 〒1038272
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 小林信夫
(KOBAYASHI, Nobuo) [JP/JP]; 〒1038272 東京都中央
区日本橋一丁目13番1号 TDK株式会社内 Tokyo
(JP).

(74) 代理人: 長谷川芳樹, 外(HASEGAWA, Yoshiaki et al.);
〒1040061 東京都中央区銀座一丁目10番6号銀座
ファーストビル 創英國際特許法律事務所 Tokyo (JP).

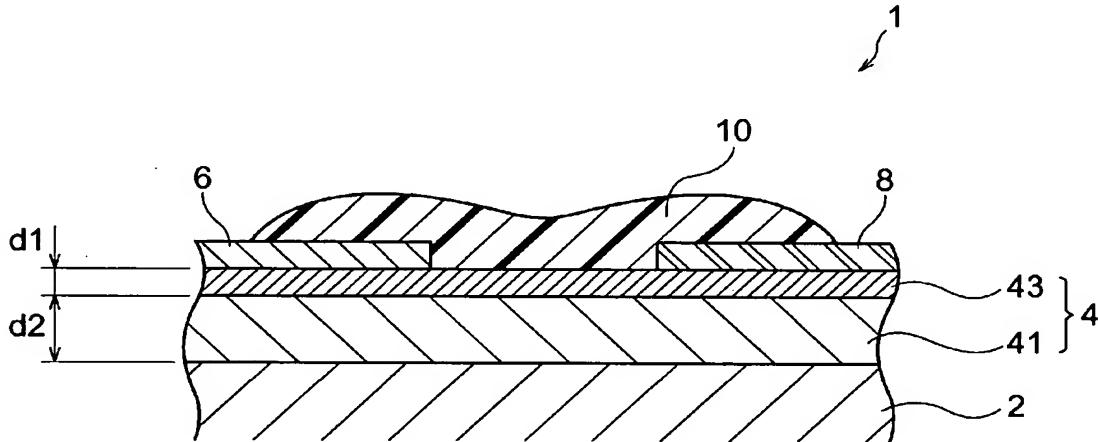
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI,
NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,
SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD,
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,
IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF,

[続葉有]

(54) Title: FIELD EFFECT TRANSISTOR

(54) 発明の名称: 電界効果トランジスタ



WO 2004/114414 A1

(57) Abstract: An organic FET (1) is disclosed which comprises a gate insulating film (41) and a functional layer (43) sequentially formed on a substrate (2) in this order, a source electrode (6) and a drain electrode (8) formed on the functional layer (43) at a certain distance from each other, and an organic semiconductor layer (10) formed on top of and between the electrodes (6, 8). The functional layer (43) so arranged to be in contact with the organic semiconductor layer (10) is composed of a matrix polymer such as PMMA in which an electron-accepting substance such as p-bromanil is contained.

(57) 要約: 有機FET 1は、基板2上にゲート絶縁膜41及び機能層43がこの順に形成され、更にその上に一定の間隔をおいて配置されたソース電極6及びドレイン電極8を有しており、且つ、これらの電極6, 8の上方及び間に有機半導体層10が形成されたものである。有機半導体層10に接するように設けられた機能層43は、PMMA等のマトリクスピリマーにp-ブロマニルといった電子受容性物質が含有されてなるものである。



BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,
TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:
— 国際調査報告書

明 細 書

電界効果トランジスタ

技術分野

[0001] 本発明は、電界効果トランジスタ(FET;field-effect transistor)、特に、有機物質を含有して成る半導体層を備えるFETに関する。

背景技術

[0002] 一般に、有機半導体を利用した薄膜有機FETは、半導体層が印刷法、スプレー法、インクジェット法等の簡便なプロセスで形成され得るので、無機半導体を用いたFETに比して格段に安価である。また、大面積で且つ軽薄な集積回路を平易に形成できる可能性があり、液晶ディスプレイ、有機ELディスプレイ、ICカード等への応用が期待されている。

[0003] 近年、有機半導体のキャリア移動度が向上し、アモルファスシリコンに匹敵する程度の移動度を発現し得るもののが見出されている。そのような高い移動度を有する有機半導体を用いたFETの実用化研究が盛んに進められている。具体的には、高移動度を発現する有機材料としては、ペンタセン、ポリアルキルチオフェン等が得られるようになっており、有機FETの開発に大きな進展が認められる。

[0004] ただし、これらの材料をもってしても、アモルファスシリコン並みの移動度が得られるのは、分子性の物質で且つ単結晶にしたときのみである。しかし、半導体層全体を単結晶で構成する場合、大面積で安価な集積回路を作製することは極めて困難である。一方、多結晶及び非晶質である高分子の有機半導体は、例えば結晶粒界での電子の散乱による損失のため、単結晶の場合に比して移動度が桁違いに小さく、実用化に十分に耐え得るものではない。

[0005] このような不都合を解消すべく、FET構造におけるゲート絶縁膜の材料としてシアノエチルプルランを用いることにより、有機半導体層であるセクシチオフェン蒸着膜の移動度を向上させる提案がなされている(特許文献1参照)。

[0006] 特許文献1:特許第2984370号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0007] しかし、シアノエチルプルランは、それ自体吸湿性が高く、それを用いたFETは吸湿によってトランジスタ特性が変化してしまうという不都合がある。また、薄膜トランジスタの製造時によく用いられる有機溶剤への溶解性も高いため、シアノエチルプルラン膜を絶縁層として成膜した後には、かかる有機溶剤を用いたフォトリソグラフィ工程や洗浄工程を実施できることになる。この場合、FETを高集積化させることができることが現実的に不可能となる。

[0008] さらに、本発明者がシアノエチルプルラン膜を絶縁層として用いたFETについて詳細に検討したところ、ヒステリシスが過度に大きく、さらに絶縁耐力も実用上不十分であることが確認された。これらのことから、シアノエチルプルランをそのまま用いた従来のFETは実用に適さないものと認められる。

[0009] そこで、本発明はかかる事情に鑑みてなされたものであり、半導体層を単結晶化せずとも十分に高い移動度を発現できると共に、実用上十分な特性を有する大面積で安価な集積回路を実現することができるFETを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 上記目的を達成するため、本発明者らは半導体層に接するゲート絶縁膜の物性に着目し鋭意研究を進めた。まず、前述した特許文献1によれば、シアノエチルプルランの誘電率が高いことに注目し、その誘電率の高さが半導体層での界面近傍の移動度を向上させるものと推定している。そこで、高誘電率材料としてよく知られているチタン酸バリウム(ゾルゲル法により成膜した場合、 $\epsilon = 16$)をゲート絶縁膜に用いたところ、FET構造で測定した移動度は、ゲート絶縁膜が SiO_2 ($\epsilon = 3.9$) から成る一般的な構造のFETと比較して20%程度増大するにすぎないことが判明した。シアノエチルプルラン($\epsilon = 19$)をゲート絶縁膜に用いた場合の移動度が、 SiO_2 ゲート絶縁膜に比べて100~1000倍程度上昇することから、ゲート絶縁膜の誘電率の高低が移動度の大小を支配する要因ではないと考えられる。

[0011] また、キャリアの移動は電気的な作用であることから、分子又はその一部が極性を有する物質がFETの移動度に影響を与えると想起し、各種の極性基を有するポリマー膜を絶縁層と半導体層との間に形成せしめた。その結果、必ずしも全てのポリマ

一膜が移動度の向上を引き起こすわけではないことが確認された。これより、極性を有する物質が電気双極子として機能することのみが移動度の大小を決定する主要因である可能性も低いものと認められる。しかしながら、試行したポリマーのうち一部のものは、FETの移動度を有意に向上させ得ることが確認された。そして、本発明者らはその知見に基づいて本発明を完成するに至った。

[0012] すなわち、本発明によるFETは、基体の一側に形成されたゲート電極と、基体の一側に形成されたソース電極と、基体の一側に形成されたドレイン電極と、ゲート電極とソース電極及びドレイン電極との間に形成された絶縁層と、ソース電極及びドレイン電極の周辺(周囲)に形成された半導体層と、その半導体層に接するように設けられており、且つ、電子受容性物質を含んで成る機能層とを備えることを特徴とする。

[0013] ここで、本発明における「電子受容性物質」とは、電子供与性分子と電子受容性分子との間の電子移動構造を想定し、この構造と電荷移動を引き起こさない構造との配置間相互作用において電子を受け取り得る分子、基、又はイオンを主成分とする物質であり、電子対受容体であるルイス酸を含むものである。

[0014] 上述したように、多結晶性の有機半導体層を有するFETの移動度が極端に低下してしまうのは、結晶粒界において電子の散乱が起こり易く、それにより損失が生じることが一因と考えられる。これに対し、本発明による上記構成のFETでは、半導体層が多結晶から成る場合であっても、その半導体層に接するように設けられた機能層に含まれる電子受容性物質(エレクトロンアクセプター)が、半導体層の結晶粒界近傍の電子をいわば抜き取ることにより、粒界でのキャリアの散乱の発生自体が低減されるものと推定される。ただし、作用はこれに限定されない。

[0015] なお、機能層は電気絶縁性を有することが望ましく、この場合、機能層が絶縁層を兼ねてもよい。ただし、上述したように、機能層は半導体層との界面において電子受容性物質と半導体層の結晶粒との相互作用によりその機能を十分に果たすものと考えられるため、極薄膜の状態で設けられていればよく、その場合には耐圧性を高め且つ漏れ電流を防止する観点から、別途絶縁層を設けることが望ましい。また、基体がゲート電極を兼ねるものであってもよい。

[0016] また、電子受容性物質は、半波還元電位が好ましくは-0.46V以上、より好ましく

は-0.46～-0.15Vのものであると好適である。ここで、「半波還元電位」とは、電子親和力を測定・評価するための電気化学的な指標の一つであり、本発明においては、アセトニトリル中に測定用の試料を混合し、銀-塩化銀電極を参照電極として測定した半波還元電位を示す。

[0017] この半波還元電位が-0.46V未満であると、同じゲート電圧をFETに印加したときに、十分なドレイン電流を得難くなる傾向にある。また、この半波還元電位が0.15Vを超えると、ゲート電圧が0Vのときのドレイン電流が増加し易くなる傾向にあり、トランジスタの高いON/OFF比が要求されるときにそれを満たすのが困難となる場合がある。

[0018] より具体的には、電子受容性物質は、エチレン分子に、又は炭素数が3～15(の整数)であるπ共役構造に-CN、-NO₂、-F、-Cl、-Br、-I、及び=Oのうち少なくともいづれか一つの基が結合して成るπ共役分子であることが望ましい。

[0019] こうすれば、-CN、-NO₂、-F、-Cl、-Br、-I、及び=Oの電子吸引性により、半導体層を構成する結晶の界面から電子を十分に引き抜くように作用する電子受容性物質が実現される。また、π共役構造の炭素数が15を超えると、HOMOとLUMOのエネルギー差が過度に小さくなる傾向にあり、そうなると不要なキャリアが発生してしまうといった不都合がある。

[0020] 更に好ましくは、π共役構造は、炭素数が3～15(の整数)であり且つヘテロ原子としてS原子を含む複素環(ヘテロ環)が形成されたものである。このような複素環構造としては、例えばチオフェン等のヘテロ原子としてS原子のみを含むものではなく、チアゾール等のように他のヘテロ原子を含むものでもよく、更にこれらの複素環が同素環と縮合したものや複素環同士が縮合した構造を含む。

[0021] このようにS原子を含む複素環が形成されたπ共役構造を有する電子受容性物質が機能層に含まれると、HOMOのエネルギー位置を調整できる利点がある。

[0022] またさらに、機能層は、厚さが0.5～500nmのものであると好適であり、厚さが0.5～100nmのものであると一層好適である。この厚さが上記下限値未満であると、移動度の向上が認められないといった不都合がある。一方、この厚さが上記上限値を超えると、機能層と絶縁層との静電容量が過小となり、チャンネル層形成のためによ

り高いゲート電圧が必要となってしまう。

[0023] 或いは、機能層と絶縁層との相対的な関係で明示すれば、機能層は、下記式(1)で表される関係を満たすものであっても好ましい。式中、d₁は機能層の厚さを示し、d₂は絶縁層の厚さを示す。

$$d_2 \times 0.001 \leq d_1 \leq d_2 \times 1 \dots (1)$$

[0024] なお、先述したように機能層は絶縁層を兼ねてもよいが、その場合には、上記式(1)で表される関係に制限されるものではない。

[0025] さらにまた、機能層は、電子受容性物質の含有濃度が0.01～10質量%のものであると好適である。この濃度が0.01質量%未満であると、FETの移動度を有意向上させることが困難となる傾向にある。これに対し、その濃度が10質量%を超えると、電子受容性物質の種類によっては電子吸引性が過度に高まってしまい、半導体層中に有意量のホールが生起され、その結果、漏れ電流が増大するおそれがある。

発明の効果

[0026] 以上説明したように、本発明の有機FETによれば、電子受容性物質を含有して成る機能層を備えるので、有機半導体層を単結晶化せずとも十分に高い移動度を発現できると共に、これにより実用上十分な特性を有する大面积で安価な集積回路を実現することが可能となる。

図面の簡単な説明

[0027] [図1]図1は本発明によるFETの構成の要部を示す模式断面図である。

[図2]図2は有機FET1における有機半導体層10と機能層43との界面近傍の状態を模式的に示す断面図である。

符号の説明

[0028]

- 1 有機FET(FET)
- 2 基板(基体、ゲート電極)
- 4 複合絶縁層
- 6 ソース電極
- 8 ドレイン電極
- 10 有機半導体層(半導体層)

41 ゲート絶縁膜(絶縁層)

43 機能層

B 結晶粒界

C 結晶粒

発明を実施するための最良の形態

[0029] 以下、本発明の実施形態について図面を参照して詳細に説明する。なお、同一の要素には同一の符号を付し、重複する説明を省略する。また、上下左右等の位置関係は、図面の位置関係に基づくものとする。

[0030] 図1は、本発明によるFETの構成の要部を示す模式断面図である。有機FET1は、基板2(基体)上に絶縁体から成るゲート絶縁膜41(絶縁層)及び機能層43がこの順に形成され、更にその上に一定の間隔をおいて配置されたソース電極6及びドレイン電極8を有しており、且つ、これらの電極6, 8の上方及び間に有機半導体層10(半導体層)が形成されたものである。また、機能層43は絶縁性を有しており、その意味において、ゲート絶縁膜41及び機能層43から複合絶縁層4が構成されている。

[0031] なお、有機半導体層10の配置は図示に限定されず、例えば、機能層43上に有機半導体層10が形成されており、且つ、その有機半導体層10上に一定間隔でソース電極6及びドレイン電極8が形成された構造の有機FET等も本発明のFETに含まれる。

[0032] 図1における基板2は、例えばポリシリコン、ドープトSi等の導電性部材から成り、基板とゲート電極とを兼ねるものである。ただし、ガラス材、セラミックス材、プラスチック材等の絶縁性基板を用いてもよく、この場合には、ソース電極6、ドレイン電極8、及び有機半導体層10との絶縁が担保されるようにゲート電極を別途設ければよい。また、有機半導体層10の材質は、チャネル構造が実現されるような半導体特性を有する有機物であれば特に制限されず、例えば、ペンタセン、テトラセンといった直列配置された4つ又は5つ以上のオルト縮合ベンゼン環から成る多環体(アセン)、ポリアルキルチオフェン、チオフェンオリゴマー等を利用できる。

[0033] また、ゲート絶縁膜41は、適宜の誘電率を発現する各種材料から構成され、具体的な材料としては、例えば SiO_2 、 Al_2O_3 、 Si_3N_4 、 TiO_2 等の無機誘電体、ポリイミド、マ

イラー、ポリフッ化ビニリデン、ポリメチルメタクリレート等の有機高分子、等が挙げられる。

[0034] 機能層43は、マトリクス材(母体材料)となるポリマー中に電子受容性物質が溶解、分散、又は混合された状態で固化されたものである。マトリクス材用のポリマーとしては、後述するような電子受容性物質との相溶性、分散性、又は混合性に優れ、さらには必要に応じて溶剤への溶解性及びその溶液の塗布性に優れるものであれば特に制限されず、例えば、アクリル系樹脂等が挙げられる。

[0035] アクリル系樹脂としては、(メタ)アクリル酸エステル系モノマーの重合体が好ましく、より具体的には、ポリメチル(メタ)アクリレート(PMMA)、ポリエチル(メタ)アクリレート、ポリn-プロピル(メタ)アクリレート、ポリn-ブチル(メタ)アクリレート、ポリインブチル(メタ)アクリレート、ポリターシャリーブチル(メタ)アクリレート等のポリアルキル(メタ)アクリレートや、多官能(メタ)アクリレートのポリマー、変性(メタ)アクリレートのポリマー等が挙げられる。

[0036] また、アクリル系以外の別の樹脂としては、(メタ)アクリル酸エステル系モノマーとこれ以外のモノマーとの共重合体を例示できる。具体的には、アクリルアミド類のポリマー、芳香族ビニル化合物のポリマー等が挙げられる。さらに、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、各種のポリ炭酸エステル(ポリカーボネイト)類、ポリウレタン類、エポキシ樹脂等を例示できる。

[0037] 電子受容性物質も特に制限されるものではなく、半波還元電位が好ましくは-0.46V以上、より好ましくは-0.46—0.15Vのものが好適である。具体的には、エチレン分子に、又は炭素数が3—15(の整数)である π 共役構造(一部に複素環構造を含んでいてもよい)に-CN、-NO₂、-F、-Cl、-Br、-I、及び=Oのうち少なくともいずれか一つの基が結合して成る π 共役分子である電子受容性物質であることが望ましい。

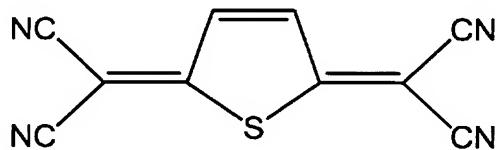
[0038] このような電子受容性物質の具体例としては、テトラシアノエチレン、テトラシアノキノジメタン、テトラフロロテトラシアノキノジメタン、テトラシアノナフトキノジメタン、テトラシアノアントラキノジメタン、2, 5-ジメチル-7, 7, 8, 8-テトラシアノキノジメタン、11, 11, 12, 12-テトラシアノナフト-2, 6-キノジメタン、ジシアノキノジイミン、トリニトロ

ベンゼン、トリニトロフルオレノン、o-ブロマニル、p-ブロマニル、o-クロラニル、p-クロラニル、p-ベンゾキノン、トリクロロ-p-ベンゾキノン、ジクロロベンゾキノン、モノクロロ-p-ベンゾキノン、フェナントレンキノン、ナフトキノン、p-ベンゾキノン等が挙げられる。

[0039] より好ましくは、電子受容性物質として、炭素数が3～15の整数であり且つヘテロ原子としてS原子を含む複素環(ヘテロ環)が形成されたものを用いると有用である。電子受容性物質の具体例としては、以下のもの等が列挙される。

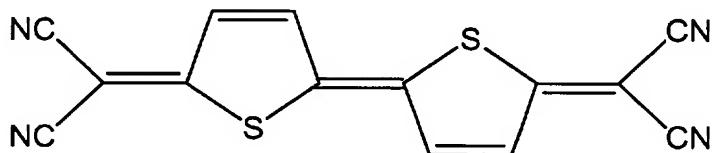
第1の具体例として、下記式で表されるTCN-T1を用いることが好ましい。

[0040] [化1]



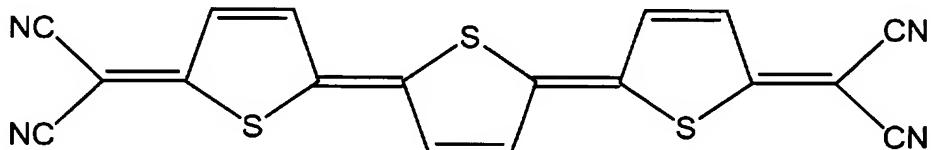
[0041] 第2の具体例として、下記式で表されるTCN-T2を用いることも好適である。

[化2]



[0042] 第3の具体例として、下記式で表されるTCN-T3を用いることも好適である。

[化3]



[0043] また、機能層43における電子受容性物質の含有濃度は、好ましくは0.01～10質量%、より好ましくは0.1～3質量%とされる。さらに、機能層43の厚さd1(図1参照)は特に制限がないものの、10～3000nmのものであると好適であり、厚さが100～1000nmのものであると一層好適である。

[0044] 或いは、機能層43の厚さd1は、ゲート絶縁膜41の厚さd2との関係で適宜設計さ

れてもよく、例えば、下記式(1)で表される関係を満たすことが好ましい。

$$d_2 \times 0.001 \leq d_1 \leq d_2 \times 1 \quad \dots (1)$$

また、下記式(2)表される関係を満たすことがより好ましい。

$$d_2 \times 0.001 \leq d_1 \leq d_2 \times 0.1 \quad \dots (2)$$

[0045] このように構成された有機FET1を製造する手順の一例について説明する。まず、基板2としてn型シリコン基板(例えばバルク抵抗率: $10 \Omega \text{ cm}$ 程度)を用意し、この基板2に適宜の熱酸化を施し、例えば200nm程度の厚さの熱酸化膜(SiO_2 膜)から成るゲート絶縁膜41を形成させる。

[0046] 次に、上述したマトリクス材用のポリマー及び電子受容性物質を適宜の有機溶剤に溶解せしめて成る溶液を調製する。有機溶剤としては、それらのポリマー及び電子受容性物質との相溶性又は分散性に優れるものであれば特に限定されず、例えばアルコール類、エーテル類、ケトン類、エステル類、グリコールエーテル類、芳香族化合物、石油エーテル等や、場合によってはポリマーと同種のモノマー、例えば(メタ)アクリル酸エステル類、芳香族ビニル化合物等を用いることが可能である。

[0047] 次いで、この溶液を、スピンドルコート、ロールコート、ダイコート、バーコート、ディップコート等の塗布法により基板2のゲート絶縁膜41上に塗布する。その後、減圧乾燥により塗膜中の溶剤を揮散させて除去し、機能層43を形成させる。さらに、Au等の金属蒸着等によりソース電極6及びドレイン電極8を形成させる。その後、上述した有機半導体層10の材料を蒸着法等により両電極6, 8の周囲に例えば厚さが50nm程度となるように被着せしめて有機半導体層10を形成させ、有機FET1を得る。ここで、チャネル長は例えば $20 \mu \text{m}$ 程度とされ、チャネル幅は例えば5mm程度とされる。

[0048] なお、機能層43上に有機半導体層10が設けられ且つその上にソース電極6及びドレイン電極8が形成された前述したような構成の有機FET1を作製するには、溶液塗布及び乾燥によって機能層43を形成させた後、有機半導体層10を蒸着せしめ、その上に金属蒸着によって両電極6, 8を形成させればよい。

[0049] このように構成された有機FET1によれば、有機半導体層10が多結晶から成る場合であっても、それに被着されるように設けられた機能層43に含まれる電子受容性物質が、有機半導体層10の結晶粒界近傍の電子をいわば引き抜き或いは抜き取る

ように、有機半導体層10と相互作用し得る。

[0050] ここで、図2は、有機FET1における有機半導体層10と機能層43との界面近傍の状態を模式的に示す断面図である。有機半導体層10は、例えば蒸着等によって結晶成長する際に図2に模式的に示す如く、一定の領域を占有する結晶粒Cが併設されるように多結晶化が生じる傾向にある。そして、先述したように、従来は結晶粒界Bでキャリアであるホールの散乱が生じ易かったのに対し、有機FET1では、機能層43に含まれる電子受容物質が結晶粒界B近傍の電子を引き込み、もって機能層43がそれら電子を収容するように機能すると推定される。ただし、作用はこれらに限定されない。

[0051] よって、結晶粒界Bでの電子の散乱を抑止でき、これにより、ゲート電圧が印加されて有機FET1がONとなった状態での漏れ電流が格段に低減される。すなわち、電子受容物質を含む機能層43の存在により、有機FET1の移動度が格別に向上される。また、このように有機半導体層10が多結晶化されていても構わないので、有機半導体層10用の材料を極度に精製するといった手間とコストを省くことができる。

[0052] さらに、上述したようなマトリクスピリマーに電子受容性物質が含まれた機能層43は、それ自体の吸湿性を低く抑えることができるので、有機FET1の応答特性の変化を十分に防止できる。また、シアノエチルフルラン膜を絶縁層に用いる従来と異なり、機能層43を薄膜トランジスタの製造時によく用いられる有機溶剤への溶解性が低いものとすることが可能である、そのような有機溶剤を用いたフォトリソグラフィ工程や洗浄工程を適用できる。さらに、有機FET1は、ヒステリシスを小さく抑え、ゲート絶縁膜41との組み合わせにより、或いは機能層43を単独で用いた場合にも絶縁耐力をより向上できる利点がある。

[0053] また、機能層43に含まれる電子受容性物質として半波還元電位が-0.46V以上のものを用いれば、同じゲート電圧をFETに印加したときに、十分なドレイン電流を得易くなる傾向にある。また、この半波還元電位が0.15V以下のものを用いると、ゲート電圧が0Vの状態におけるドレイン電流の増加を抑止できる。よって、トランジスタの高いON/OFF比が要求される際にも十分にその要求を満足し得る。

[0054] さらに、電子受容性物質として、エチレン分子に、又は炭素数が3~15(の整数)で

ある π 共役構造に-CN、-NO₂、-F、-Cl、-Br、-I、及び=Oのうち少なくともいずれか一つの基が結合して成る π 共役分子を用いると、機能層43に対して上記作用を奏する電子受容性を確実に付与し易くなる。この場合、 π 共役構造の炭素数が15以下とされるので、キャリアの発生を抑制できる利点がある。

[0055] より好ましくは、 π 共役構造として炭素数が3～15の整数であり且つヘテロ原子としてS原子を含む複素環(ヘテロ環)が形成されたものを用いれば、HOMO準位を調整し易くなる。

[0056] また、機能層43の厚さを上述した下限値以上とした場合には、機能層を均一に形成できる点で有利である。さらに、機能層43の厚さを上述した上限値以下とすれば、ゲート絶縁膜の静電容量を十分に大きくできるといった利点がある。

[0057] さらに、機能層43を式(1)で表される関係を満たすような厚さに構成した場合、式(1)における下限値以上とするので、機能層の効果が有効に発現できるといった点で有利である。一方、式(1)における上限値以下とすれば、耐電圧を高くできるので有用である。

[0058] またさらに、機能層43中の電子受容性物質の含有濃度を0.01質量%以上とすれば、前述した有機FET1の移動度を十分に向上させる程度の効果を機能層43に付与し易くなる。他方、この含有濃度が10質量%以下とされば、電子受容性物質の種類によっては電子吸引性が過度に高まってしまうことに起因するホールの生成ひいては漏れ電流の増大を十分に防止できる。

実施例

[0059] 以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0060] <実施例1>

まず、ゲート絶縁膜として約200nmの熱酸化膜を形成させたゲート電極を兼ねる高ドープのn型シリコン(バルク抵抗率: 10Ω cm)基板を準備し、これを25mm×10mmの矩形板状に切り出した。一方、ポリメチルメタクリレート(PMMA)0.30g及び電子受容性物質であるp-ブロマニル0.03gを酢酸エチル10gに溶解させて機能層用の塗布溶液を調製した。この塗布溶液を上記のシリコン基板片上にスピンドルコートに

より塗布し、真空乾燥により塗膜中の酢酸エチルを揮散・除去して厚さ100nmの機能層を形成させた。

[0061] 次に、その機能層の上に有機半導体層材料であるペンタセンを0.1nm／秒の成膜速度となるように蒸着せしめ、厚さ約50nmの有機半導体層を形成させた。さらに、その上に厚さ約100nmのAu膜を蒸着し、ソース電極及びドレイン電極を形成させて有機FETを得た。なお、チャネル長を20 μmとし、チャネル幅を5mmとした。なお、機能層に含まれる電子受容性物質であるp-ブロマニルの濃度は10質量%であり、p-ブロマニルの半波還元電位は-0.1～+0.2Vであった。

[0062] 〈実施例2〉

p-ブロマニルの代わりに電子受容性物質であるテトラシアノキノジメタン0.01gを用いたこと以外は実施例1と同様にして有機FETを得た。なお、機能層に含まれるテトラシアノキノジメタンの濃度は3.3質量%であり、テトラシアノキノジメタンの半波還元電位は+0.22Vであった。

[0063] 〈実施例3〉

p-ブロマニルの代わりに電子受容性物質であるテトラシアノナフトキノジメタン0.01gを用いたこと以外は実施例1と同様にして有機FETを得た。なお、機能層に含まれるテトラシアノナフトキノジメタンの濃度は3.3質量%であり、テトラシアノナフトキノジメタンの半波還元電位は+0.26Vであった。

[0064] 〈実施例4〉

p-ブロマニルの代わりに電子受容性物質である2,5-ジメチル-7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン0.01gを用いたこと以外は実施例1と同様にして有機FETを得た。なお、機能層に含まれる2,5-ジメチル-7,7,8,8-テトラシアノキノジメタンの濃度は3.3質量%であり、2,5-ジメチル-7,7,8,8-テトラシアノキノジメタンの半波還元電位は+0.15Vであった。

[0065] 〈実施例5〉

p-ブロマニルの代わりに電子受容性物質であるp-クロラニル0.03gを用いたこと以外は実施例1と同様にして有機FETを得た。なお、機能層に含まれるp-クロラニルの濃度は10質量%であり、p-クロラニルの半波還元電位は+0.05Vであった。

[0066] <実施例6>

p-ブロマニルの代わりに電子受容性物質であるp-ベンゾキノン0.03gを用いたこと以外は実施例1と同様にして有機FETを得た。なお、機能層に含まれるp-ベンゾキノンの濃度は10質量%であり、p-ベンゾキノンの半波還元電位は-0.46Vであった。

[0067] <比較例1>

p-ブロマニルを用いずに塗布溶液を調製したこと、すなわち電子受容性物質を含まないポリメタクリレートのみから成る層をゲート絶縁膜上に形成させたこと以外は実施例1と同様にして有機FETを得た。

[0068] <比較例2>

p-ブロマニルの代わりに電子供与性物質であるp-フェニレンジアミン0.03gを用いて機能層の代わりの層を形成させたこと以外は実施例1と同様にして有機FETを得た。なお、当該層に含まれるp-フェニレンジアミンの濃度は10質量%である。

[0069] <比較例3>

機能層を設けなかったこと以外は実施例1と同様にして有機FETを得た。

[0070] <特性評価>

実施例1ー6及び比較例1ー3で作製した各有機FETについてゲート電圧に対するドレイン電流の変化を測定し、FET構造における移動度を評価した。結果をまとめて表1に示す。

[0071] [表1]

有機 F E T	機能層(マトリクス: PMMA)		移動度 (cm ² /V·sec)	半波還元 電位(V)
	添加物質	電気化学的性質		
実施例 1	p-ブロマニル	電子受容性	1.0 × 10 ⁻¹	-0.1 ~ +0.2
実施例 2	テトラシアノキノジメタン		—	+0.22
実施例 3	テトラシアノナフトキノジメタン		2.0 × 10 ⁻²	+0.26
実施例 4	2, 5-ジメチル-7, 7, 8, 8-テトラシアノキノジメタン		—	+0.15
実施例 5	p-クロラニル		1.0 × 10 ⁻¹	+0.05
実施例 6	p-ベンゾキノン		2.5 × 10 ⁻²	-0.46
比較例 1	添加物質なし	—	6.2 × 10 ⁻³	—
比較例 2	p-フェニレンジアミン	電子供与性	5.1 × 10 ⁻⁶	—
比較例 3	機能層なし	—	1.0 × 10 ⁻²	—

[0072] 実施例1及び3と比較例1及び3との比較より、電子受容性物質を包含する機能層を有する本発明の有機FETでは、かかる機能層を有しない比較例の有機FETに比して移動度が有意に向上されることが確認された。また、実施例1及び3と比較例2との比較より、極性を有する添加物質のなかでも、電子受容性物質の優位性が判明した。

[0073] なお、実施例2及び4ではゲート電圧が0の状態での有意なドレイン電流が観測されたため、移動度の掲載は割愛した。このようなドレイン電流は、実施例2及び4で用いた電子受容性物質の電子吸引性が比較的高く、上述した機能層中の濃度では、概念的に言えば、有機半導体層の結晶粒界近傍のみならず、結晶粒の内部からの電子の引き抜きが過剰となり、有機半導体層中に過度のホールが形成され、これにより残留キャリア量が不都合に増加したことが一因と推定される。ただし、作用はこれに限定されない。つまり、換言すれば、この結果は、有機FETの構造及び電子受容性物質の種類(電子吸引性の大小等)によって、機能層中の電子受容性物質の濃度を制御することの有用性を示唆するものと考えられる。

産業上の利用可能性

[0074] 本発明は、電界効果トランジスタ(Field-effect transistor)、特に、有機物質を含有して成る半導体層を備えるFETに利用できる。

請求の範囲

[1] 基体の一側に形成されたゲート電極と、
前記基体の前記一側に形成されたソース電極と、
前記基体の前記一側に形成されたドレイン電極と、
前記ゲート電極と前記ソース電極及び前記ドレイン電極との間に形成された絶縁層
と、
前記ソース電極及び前記ドレイン電極の周囲に形成された半導体層と、
前記半導体層に接するように設けられており、且つ、電子受容性物質を含んで成る
機能層と、
を備える電界効果トランジスタ。

[2] 前記電子受容性物質は、半波還元電位が-0.46V以上のものである、
請求項1記載の電界効果トランジスタ。

[3] 前記電子受容性物質は、エチレン分子に、又は炭素数が3～15であるπ共役構造
に-CN、-NO₂、-F、-Cl、-Br、-I、及び=Oのうち少なくともいずれか一つの基が
結合して成るπ共役分子である、
請求項1に記載の電界効果トランジスタ。

[4] 前記π共役構造は、炭素数が3～15であり且つヘテロ原子としてS原子を含む複素
環が形成されたものである、
請求項3に記載の電界効果トランジスタ。

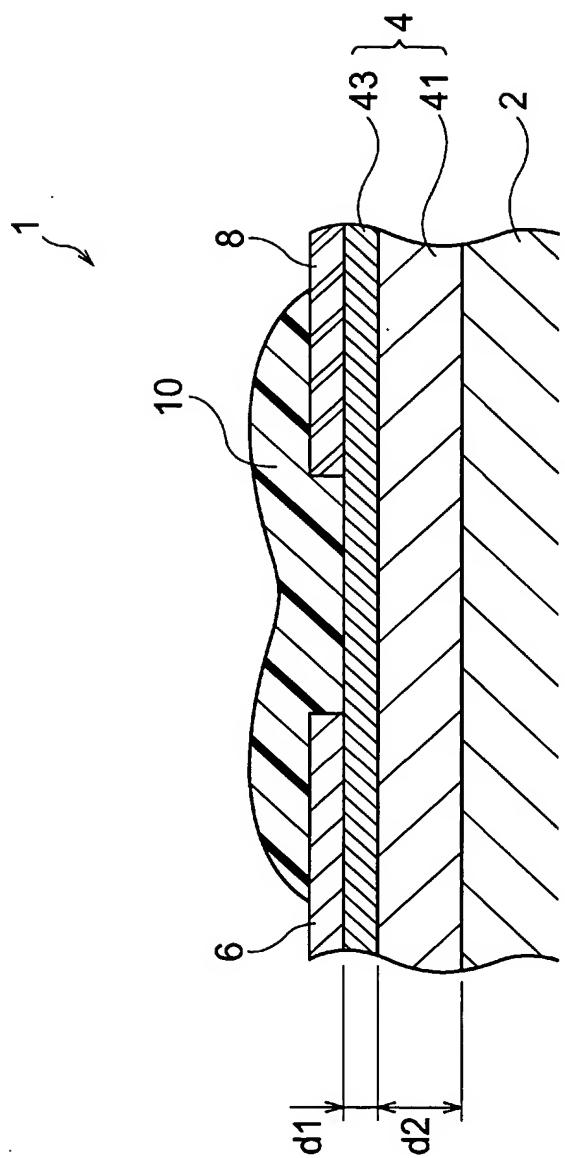
[5] 前記機能層は、厚さが0.5～500nmのものである、
請求項1に記載の電界効果トランジスタ。

[6] 前記機能層は、下記式(1)；
 $d_2 \times 0.001 \leq d_1 \leq d_2 \times 1 \dots (1)$ 、
d1:当該機能層の厚さ、
d2:前記絶縁層の厚さ、
で表される関係を満たすものである、
請求項1に記載の電界効果トランジスタ。

[7] 前記機能層は、前記電子受容性物質の含有濃度が0.01～10質量%のものである

請求項1に記載の電界効果トランジスタ。

[図1]



[図2]

